

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 10 012 A 1

61 Int. Cl.⁶:
C 09 K 5/00
C 09 K 5/06
C 10 M 173/02
C 10 M 129/32
// C10N 40:08

21 Aktenzeichen: 195 10 012.3
22 Anmeldetag: 23. 3. 95
43 Offenlegungstag: 26. 9. 96

DE 195 10 012 A 1

71 Anmelder:
Hörmansdörfer, Gerd, 31303 Burgdorf, DE

72 Erfinder:
gleich Anmelder

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:
US 50 85 791
Chemical Abstracts: Ref. 107791c, Vol. 88, 1978;
Ref. 173005e, Vol. 120, 1994;
Ref. 201506a, Vol. 106, 1987;

54 Kühlsole bzw. Arbeitsflüssigkeit

57 Die Erfindung betrifft spezielle Kühlsolen als Wärmeträger bzw. Arbeitsflüssigkeiten z. B. in Solaranlagen, im Solekreislauf von Wärmepumpen, oder auch für den Kühlwasserkreislauf von Kraftfahrzeugen. Es wird vorgeschlagen, für derartige Einsatzzwecke Mischungen aus Wasser und den Natrium-, Kalium-, Kalzium- und Magnesiumsalzen der Propionsäure zu verwenden. Diese Kühlsolen sind ungiftig, nicht korrosiv, besitzen eine hohe volumenspezifische Wärme, welche in ihrem Wert derjenigen von reinem Wasser entspricht, und sind sehr preiswert in großen Mengen verfügbar.

DE 195 10 012 A 1

BEST AVAILABLE COPY

chende Erfahrung, daß bei dem Verzehr geringer Mengen Gefahren für den Menschen nicht zu befürchten sind. Damit dürfte auch von der angestrebten technischen Verwendung dieser Substanzen keine Gefahr für Menschen ausgehen.

Propionate und deren Mischungen mit Wasser sind des weiteren nicht brennbar und nicht explosiv, sie sind thermisch stabil (Natriumpropionat z. B. schmilzt bei 285–286°C ohne Zersetzung) und geruchlos.

Überraschend gut ist ferner die Verträglichkeit mit den Konstruktionswerkstoffen, welche schon durch den günstigen pH-Wert von z. B. 7–8 einer 25-prozentigen Mischung von Natriumpropionat mit Wasser zum Ausdruck kommt. Korrosionsversuche mit verschiedenen Metallen (z. B. Kupfer und Aluminium) zeigen keinerlei sichtbaren Angriff, weder Lochfraß noch Flächenabtrag. Die teilweise Bildung einer dünnen Oxydhaut entspricht in ihrer Ausbildung dem Eintauchen von Metallen in reines Wasser. Das bei Reineisen gegebene Wasserrosten kann durch geringste Zusätze geeigneter Inhibitoren sicher unterbunden werden.

Erstaunlich ist auch der Wert der spezifischen Wärme für die verschiedenen Mischungen zwischen den genannten Propionaten und Wasser. Messungen zeigen, daß zwar die spezifische Wärme mit steigender Salzkonzentration leicht zurückgeht, daß jedoch dieser Umstand durch die einhergehende Steigerung der Dichte wieder wettgemacht wird, so daß die augenblicklich verfügbaren Meßwerte belegen, daß die auf das Volumen bezogene spezifische Wärme der Mischungen in ihrer Höhe dem Wert des reinen Wassers entsprechen. Daraus kann abgeleitet werden, daß pro umgewälzter Mengeneinheit die gleiche thermische Energiemenge mitgeführt wird wie bei reinem Wasser. Erfreulich ist in diesem Zusammenhang noch, daß auch die Viskositätswerte der vorgeschlagenen Mischungen sehr niedrig liegen, auf jeden Fall wesentlich niedriger als vergleichsweise bei Wasser-Glykol-Gemischen. Dieses günstige Fließverhalten dürfte sich vorteilhaft auf den für die Umwälzung erforderlichen Energieverbrauch auswirken bzw. unter Umständen die Möglichkeit zur Verwendung einer kleineren Umwälzpumpe eröffnen.

Im Rahmen umfassender Versuche wurde gefunden, daß sich die genannten Propionate nicht nur überraschend gut mit Wasser mischen lassen, sondern gleichzeitig in einer sehr effizienten Weise in der Lage sind, den Erstarrungspunkt des Gemischs herabzusetzen. So entstehen Eisflocken z. B. bei einer Mischung aus Wasser und 10 Gewichtsprozenten Natriumpropionat bei etwa –4,5°C, entsprechend mit 20% bei etwa –13,3°C, und mit 25% bei etwa 19,0°C. Daraus ergibt sich eine wesentlich steilere Gefrierpunktabenkung als z. B. bei Wasser-Glykol-Gemischen. Vergleichsweise wird für eine Erniedrigung des Eisflockenpunktes auf –19,0°C unter Verwendung eines Wasser-Glykol-Gemisches ein gewichtsmäßiger Glykol-Zusatz von 36,7% benötigt. Aufgrund des beobachteten mengenmäßigen Zusammenhangs zwischen den dem Wasser zugemischten Propionaten und dem erzielbaren Stockpunkt kann die erforderliche Konzentration bei den Kühlsole der erfindungsgemäßen Art sehr niedrig gehalten werden. Durch den geringen Salzanteil ergibt sich für die fertige Mischung ein ausgesprochen niedriger Preis.

Die erfindungsgemäße Kühlsole bzw. Arbeitsflüssigkeit ist hinsichtlich ihres Erstarrungspunktes in einem breiten Temperaturspektrum einstellbar, indem die Konzentration entsprechend der Anforderung eingestellt wird. Dabei kann mittels der üblichen Dichtemeß-

geräte der Konzentrationsgrad und die damit einhergehende Frostschutzgrenze sehr leicht und mit großer Sicherheit bestimmt werden, weil die Dichte mit der Konzentration sehr deutlich ansteigt. Wenn sehr hohe Gefrierpunktabenkungen erforderlich sind, welche unterhalb der eutektischen Punkte der jeweils gebildeten binären Mischungssysteme liegen, wird mit der Erfindung vorgeschlagen, zwei oder mehrere der genannten Propionate gleichzeitig in Mischung miteinander und mit Wasser zu verwenden. Es wurde nämlich gefunden, daß die genannten Salze untereinander mit Wasser ternäre und höherwertige Phasensysteme bilden, wodurch die Einstellung von Stockpunkten von unter –50°C mittels einer entsprechenden Mischungszusammensetzung ermöglicht wird.

Für die gewöhnlichen Anwendungen, in denen die Kosten eine ausschlaggebende Rolle spielen, dürften vor allem das Natriumpropionat und das Kaliumpropionat die erste Wahl sein. Beide Salze sind in großen Mengen zu außerordentlich niedrigen Kosten verfügbar, wobei der Kilogrammpreis noch unter dem des Glykols liegen dürfte. Die Marktpreise für Kalium- bzw. Magnesiumpropionat liegen etwas höher, auch sind diese beiden Salze mehr oder weniger hygroskopisch. So müssen im jeweiligen Fall die Eigenschaften der mit der Erfindung angebotenen Wasser-Salz-Mischungen gegeneinander abgewogen werden, um zu einer optimalen Wahl zu kommen.

Neben den oben anhand von Beispielen aufgezählten Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Kühlsole bzw. Arbeitsflüssigkeit wird zusätzlich vorgeschlagen, diese als sogenannte Latentkältespeichermittel zu verwenden. Dabei werden sie mindestens auf ihre Einfrier-temperatur abgekühlt und zum Erstarren gebracht, wobei ihre Kristallisationswärme entzogen wird. Dadurch lassen sich grobe thermische Energiemengen in Form von Kälte bei kleinem Volumen speichern. Diese Kälteenergie kann während des Auftauzyklus entzogen und nutzbar gemacht werden, z. B. für die Sicherstellung von Kühlkapazität für Kühlhäuser im Falle eines Stromausfalls. Für die genannte Anwendung sind Mischungen bevorzugt, welche eutektisch zusammengesetzt sind, um einen temperaturmäßig eng begrenzten Schmelzpunkt zu erzielen. Aufgrund der Tatsache, daß die Schmelzenthalpien der vorgeschlagenen Mischungen ungefähr derjenigen von reinem Wasser entsprechen, besitzen sie eine vorteilhaft hohe volumenspezifische Speicherkapazität.

Mit der Erfindung wird so eine Familie von Kühlsole, Arbeitsflüssigkeiten bzw. Speichermitteln zur Verfügung gestellt, welche in jeder Beziehung durch überraschend günstige Eigenschaften ausgezeichnet und in groben Mengen und zu extrem niedrigen Kosten verfügbar sind.

Patentansprüche

1. Kühlsole bzw. flüssiges Arbeitsmedium für die Verwendung in Flüssigkeitskreisläufen z. B. von Solaranlagen, Wärmepumpen, Thermostaten, für den Kühlwasserkreislauf von Kraftfahrzeugen und dergleichen Anwendungen, bzw. im Kreislauf oder Strang eines hydraulischen Systems zur Kraftübertragung, wobei innerhalb eines derartigen Kreislaufs bzw. Strangs Wärme- oder Kälteenergie mit dem flüssigen Trägermittel transportierbar bzw. eine Kraft mit dem flüssigen Arbeitsmedium übertragbar ist und wegen der Gefahr des Unterschrei-

tens der Einfriertemperatur von gewöhnlichem Wasser bzw. eines bis in Minustemperaturen reichenden Arbeitsbereiches ein abgesenkter Erstarrungspunkt der Arbeitsflüssigkeit erforderlich ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kühlsole bzw. das flüssige Arbeitsmedium aus einer Mischung zwischen Wasser und mindestens einem Salz der Propionsäure gebildet ist.

2. Kühlsole bzw. flüssiges Arbeitsmedium gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Salz das Natrium-, Kalium-, Kalzium- oder Magnesiumsalz der Propionsäure verwendet ist.

3. Kühlsole bzw. flüssiges Arbeitsmedium gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß gleichzeitig mehrere der genannten Salze in Mischung miteinander verwendet sind.

4. Kühlsole bzw. flüssiges Arbeitsmedium gemäß Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich mindestens eine weitere Substanz als Korrosionsinhibitor zugesetzt ist.

5. Konzentrat für die Herstellung einer Kühlsole bzw. eines flüssigen Arbeitsmediums für Anwendungen der im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Art, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus einem oder mehreren Salzen der Propionsäure mit Natrium, Kalium, Kalzium oder Magnesium sowie mit Wasser angemischt ist, wobei der Wasseranteil mindestens so hoch gewählt ist, das das Salz vollständig ohne Bodensatz gelöst ist, der Wasseranteil jedoch unterhalb derjenigen Menge zugesetzt ist, welche für das Mischungsverhältnis während der bestimmungsgemäßen Verwendung angestrebt ist.

6. Verwendung einer Kühlsole auf Wasserbasis als Arbeits- bzw. Trägerflüssigkeit in einem hydraulischen bzw. thermischen Kreislauf, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Wasser zwecks Absenkung der Einfriertemperatur ein oder mehrere Salze der Propionsäure mit Natrium, Kalium, Kalzium oder Magnesium zugesetzt sind.

7. Verwendung einer gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 gemischten Kühlsole als Latentkältespeichermittel, wobei während des Ladezyklus die Kühlsole mindestens auf ihren Erstarrungspunkt abgekühlt und zum Einfrieren gebracht und die für das Auftauen erforderliche Phasenumwandlungsenergie für Kühlzwecke herangezogen wird.

8. Latentkältespeichermittel für die Verwendung gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die herangezogenen Mischungen aus Wasser und den Salzen der Propionsäure vorzugsweise eutektisch zusammengesetzt sind, um temperaturmäßig eng begrenzte Schmelzpunkte festzulegen.

B02/042 PPC

<p>96-434381/44 HOERMANSDOERFER G 95.03.23 95DE-1010012 (96.09.26) C09K 5/00, 5/06, C10M 129/32, 173/02 Cooling brine or liq. comprising aq. soln. of salt of propionic acid - for use in heat transfer systems or as latent cold storage medium C96-136383 Addnl. Data: HOERMANSDOERFER G</p>	<p>E17 G04 H08 J08 HOER/95.03.23 *DE 19510012-A1</p>	<p>E(5-A, 5-B, 10-C4L1, 33-B) G(4-B1) H(8-D) J(8-D6)</p>
<p>of water and propionic acid salt is pref. eutectic, to ensure a narrow m.pt. temp.. <u>ADVANTAGE</u> The components are cheap and available in large amts.. <u>PREFERRED COMPOSITION</u> Salts of Na, K, Ca or Mg are used, pref. >1 salt. The compsn. contains a corrosion inhibitor. In a conc. for prepn. of the brine or liq. medium, the amt. of water is sufficient for the salt(s) to be completely dissolved, but below the amt. giving the mixing ratio for the proposed application. (4pp510DwgNo.0/0)</p>	<p>A cooling brine or liq. medium for use in liq. circulators, e.g. solar units, heat pumps, thermostats, for the cooling circulation in vehicles, or in the circulation or line of a hydraulic system for heat transfer where hot or cold energy can be transported with the liq. carrier or energy can be transmitted with the liq. medium, and there is a danger of sinking below the f.pt. of water or the solidification point of the medium, the brine or liq. medium is a mixt. of water and a salt of propionic acid. <u>USE</u> The brine is used as a latent cold storage medium, where during the charging cycle the brine is cooled to at least its solidification point and is frozen, and phase conversion energy needed for thawing is withdrawn for cooling purposes. In the cold storage medium the mixt.</p>	<p> DE 19510012-A</p>